

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-246908

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

G07C 15/44
B01J 27/232
C07C 5/333
C07C 15/46
// G07B 61/00

(21)Application number : 04-080327

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1992

(72)Inventor : KINOSHITA JIRO
YAMAMOTO TADATSUGU

(54) PRODUCTION OF ALKENYLBENZENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially and stably produce an alkenylbenzene under reactional conditions in which the ratio of alkenylbenzene/raw material alkylbenzene is reduced with high productivity in a method for producing the alkenylbenzene using an isothermal reactor.

CONSTITUTION: The objective method for producing an alkenylbenzene comprises the arrangement of 20-40vol.% dehydration catalyst with <20wt.% content of K₂CO₃ and 80-60vol.% dehydration catalyst with ≥20wt.% content of the K₂CO₃ in the increasing order of the potassium content from the inlet part of an isothermal reactor therein in a method for producing the alkenylbenzene at a high temperature in the presence of the dehydration catalyst and steam by using the isothermal reactor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 4 6 9 0 8

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 9 月 2 4 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 15/44		8619-4H		
B01J 27/232	X	7038-4G		
C07C 5/333				
15/46		8619-4H		
// C07B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 8 0 3 2 7
(22) 出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 3 月 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 0 3 3
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(72) 発明者 木下 二郎
岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成
工業株式会社内
(72) 発明者 山本 忠嗣
岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成
工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 アルケニルベンゼンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 等温系反応器を用いたアルケニルベンゼンの製造方法において、スチーム／原料アルキルベンゼン比を低下せしめた反応条件下で、アルケニルベンゼンを工業的に安定に、かつ、高生産性のもとに製造する。

【構成】 等温系反応器を用いて脱水素触媒およびスチームの存在下で、高温にてアルケニルベンゼンを製造する方法において、該反応器内に K₂CO₃ 含有量 20 wt %未満の脱水素触媒を 20～40 vol %、K₂CO₃、20 wt %以上の脱水素触媒を 80～60 vol %の割合で反応器入口部からカリウム含有量の低い順に配置することから成るアルケニルベンゼンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 等温系反応器を用いて脱水素触媒およびスチームの存在下で、高温にてアルケニルベンゼンを製造する方法において、該反応器内に K_2CO_3 含有量 20 wt% 未満の脱水素触媒を 20 ~ 40 vol%, K_2CO_3 含有量 20 wt% 以上の脱水素触媒を 80 ~ 60 vol% の割合で反応器入口部からカリウム含有量の低い順に配置することを特徴とするアルケニルベンゼンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、等温系反応器を用いたアルケニルベンゼンの製造方法に関し、さらに詳しくは、アルケニルベンゼンをスチーム／原料アルキルベンゼン比を低下せしめた条件下で、工業的に、安定に、かつ、高生産性のもとに製造を可能とするアルケニルベンゼンの製造方法である。

【0002】

【従来の技術】 脱水素反応は、通常、原料アルキルベンゼンを水蒸気の存在下、高温で脱水素系触媒に接触させることにより、断熱系あるいは等温系の反応器を用いて行なわれている。これらの反応器は、反応に必要な熱量の与え方に特徴を有しており、図 1 に各反応器の典型的な触媒層温度分布を示す。断熱系では触媒反応を断熱状態で実施する。すなわち、反応に必要な熱量は、原料をあらかじめ加熱し触媒層に導かれる。脱水素反応が大きな吸熱反応であることから、断熱系反応器では、当然、触媒層温度は反応の進行に伴い低下していく。

【0003】 一方、等温系反応器は、断熱系に対し、熱量を外部から供給する方式が取られる。すなわち、熱交換機タイプの反応器を用い、チューブ内に触媒を充填し、シェル側から加熱媒体により熱が供給される方式がとられる。一般にチューブ内触媒層温度は、下流側にいくにつれて上昇していく。（このようにして、一般に等温系と表現し、断熱系と区別しているが、等温系反応器の触媒層が文字どおり均一な温度を示すものではない）

【0004】 上記反応に用いられる脱水素触媒としては、 K_2CO_3 、 $-Fe_2O_3$ 、 $-Cr_2O_3$ 系および K_2CO_3 、 $-Fe_2O_3$ 、 $-CeO_2$ 系触媒が活性および選択性に優れ、広く知られている。近年、アルケニルベンゼンの製造コストの低減を図る目的で、スチーム使用量を減少させる。すなわち、スチーム／原料アルキルベンゼン比を低くしようとするニーズが高くなってきている。

【0005】 例えば、特開昭 59 - 216634 号公報によると、スチーム使用量を減らした場合、触媒表面上への炭素質生成が容易となることから、触媒上に沈着する炭素質を速やかに除去する方法が必要で、そのため、酸化鉄、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩および各種助剤からなる触媒において、その重量の 30 wt% 以上のアルカリ金属炭酸塩およびアルカリ土類金属

炭酸塩を含有させた。低スチーム操業に耐えるエチルベンゼンの脱水素用触媒を開示している。

【0006】 また、特公平 3 - 80133 号公報には、断熱系反応器内で、カリウム含有量の異なる脱水素触媒を組み合わせる方法を開示している。公報によると、①触媒中のカリウム飛散が高温で起こり易く、触媒の粉化や固結を引き起こすこと、②断熱系反応器は入口部が高温で、反応の進行にしたがって急激に触媒層温度は低下すること、③断熱系反応器のもつ温度分布特性に合わせ、カリウム含有量の異なる脱水素触媒をカリウム含有量の低い触媒の順に、原料ガスの上流から下流へ配置する方法を開示している。

【0007】 すなわち、特公平 3 - 80133 号公報による技術思想は、触媒層の高温部にカリウム含有量の低い触媒を用い、より低い温度の部分にカリウム含有量の高い触媒を用い、カリウムの飛散を減らし、触媒の粉化を低く抑える方法を開示しているものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの製造法は、優れた点を有するものであるが、他方問題点も有している。熱交換器タイプである等温系反応器において、カリウム含有量の高い単一の触媒を用いて低スチーム／原料アルキルベンゼン比を達成しようとした場合、チューブ内の圧力損失がつき、長寿命で使用することができなかった。

【0009】 また、カリウム含有量の異なる脱水素触媒を組み合わせる方法において、高温部にカリウム含有量の低い触媒、より低温部にカリウム含有量の高い触媒を用いる技術思想を等温系反応器に適用した場合、同様にチューブ内の圧力損失がつき、長寿命を達成することができなかった。

【0010】 本発明は、このような事情のもとで、等温系反応器を用いたアルケニルベンゼンの製造方法において、前記問題点を解決し、スチーム／原料アルキルベンゼン比を 1.2（重量比）以下でアルケニルベンゼンを工業的に、安定に、かつ、高生産性のもとに製造することを可能にしたアルケニルベンゼンの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、等温系反応器を用いてカリウム含有触媒およびスチームの共存下に、高温にてアルケニルベンゼンを製造する場合に、使用するスチーム量を低減した条件においても、触媒寿命を低下することなくアルケニルベンゼンを製造することを可能とするため、触媒挙動の詳細な解析を行なった。

【0012】 本発明者らは、先ずカリウム含有量と触媒寿命の関係について各種触媒（全て押出成形品で、直径約 3/16 インチ）を用いて検討を行なった。触媒 10 L を SUS 製 3 インチチューブ反応管に充填した。触媒層平均温度 590℃、反応器出口圧力 1.3 kg/cm² (a

bs)、スチーム/原料エチルベンゼンの供給重量比 0.9、LHSV 0.6 Hr⁻¹ の条件下に約 800 Hr 連続的にスチレンの製造反応を実施した。

【0013】反応後の触媒を全量抜き出し、16メッシュ金網にて粉化物をふるい分け、その重量を測定した。この結果を図2に示した。次に、カリウム含有量の異なる脱水素触媒(押出成形品で、直径約3/16インチ)を組み合わせて用い、触媒寿命の検討を行なった。触媒層温度の低い領域にK₂CO₃ 30wt%含有触媒を20vol%、触媒層温度のより高い領域にK₂CO₃ 13wt%含有触媒を80vol%の割合でトータル10LをSU S製3インチチューブ反応管に充填した。触媒層平均温

度590℃、反応器出口圧力1.3kg/cm²(abs)、スチーム/原料エチルベンゼンの供給重量比0.8、LHSV 0.6 Hr⁻¹の条件下に約4000Hr連続的にスチレンの製造反応を実施した。

【0014】同様の条件下でK₂CO₃ 30wt%触媒のみを用いて実施した。反応後の触媒を、各触媒層毎(約2L毎)に抜き出し、16メッシュ金網にて粉化物をふるい分け、その重量を各触媒層毎に測定した。この結果を表1に示した。

【0015】

【表1】

各触媒ゾーン の割合(vol%)	各触媒ゾーン粉化率 (wt%)		各触媒 ゾーン 平均 温度 (℃)
	単一触媒(vol%) K ₂ CO ₃ -30wt%-100	組合わせ触媒(vol%) K ₂ CO ₃ -30wt%-20 K ₂ CO ₃ -13wt%-80	
0~20	22	20	554
20~40	5	4	579
40~60	4	3	596
60~80	2	2	612
80~100	2	2	610
平均値	7	6	590

【0016】上記テストの結果は、極めて重要な、かつ、新しい知見を示している。すなわち、触媒の長寿命化を達成するには、カリウム含有量が少ない方が望ましいこと、さらに、触媒層温度が低いにもかかわらずカリウム含有量の高い触媒層では粉化率が大きく、触媒層温度がより高い領域で、意外にも粉化率が小さいという従来の断熱系反応器で云われていた触媒の構造劣化と触媒層温度との関係に相反する新しい知見が見出された。

【0017】本発明者らは、等温系反応器において、入口部から触媒層20vol%相当が、より温度の低い部分であるにもかかわらず、触媒構造の劣化を生じており、反対により温度の高い部分であっても、カリウム含有量の高い触媒を用いても、構造上安定であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

【0018】すなわち、本発明は、等温系反応器を用いて脱水素触媒およびスチームの存在下で、高温にてアルケニルベンゼンを製造する方法において、該反応器内にK₂CO₃ 含有量20wt%未満の脱水素触媒を20~4

0vol%、K₂CO₃ 含有量20wt%以上の脱水素触媒を80~60vol%の割合で反応器入口部からカリウム含有量の低い順に配置することを特徴とするアルケニルベンゼンの製造方法である。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるアルキルベンゼンとは、化1式で表され、例えば、エチルベンゼン、エチルトルエン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソプロピルトルエン、ブチルトルエン、エチルイソプロピルベンゼン、エチルブチルベンゼン、ヒドロキシエチルベンゼン、ヒドロキシイソプロピルベンゼン、ヒドロキシブチルベンゼンなどが挙げられる。

【0020】

【化1】R-φ-R'

(R=C_nH_{2n+1}、R'=C_mH_{2m+1}またはX、φはベンゼン環、ただし、n=2, 3, 4、m=0, 1, 2, 3, 4、X=OH、Cl、Br、I、F)

【0021】アルケニルベンゼンとは、前記アルキルベ

ンゼンを脱水素したものを意味する。本発明でいう等温系反応器とは、熱交換器タイプを意味し、原料アルキルベンゼンは脱水素触媒およびスチームの存在下、チューブ内で脱水素反応を起こす。脱水素反応は吸熱反応であるため、熱交換器のシェル内の加熱媒体から熱交換により間接的に反応熱が供給され、所望の反応収率を得る。

【0022】本発明における脱水素触媒とは、カリウム元素を含む触媒を云い、触媒成分としては、鉄、クロム、マンガン、コバルト、亜鉛、銅、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ニッケル、バナジウム、モリブデン、ビスマス、バリウム、セリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の化合物と、前記カリウム化合物を添加したものから成る。これらの化合物としては、酸化物、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩等があり、酸化物が多量に用いられる。有効な化合物の組み合わせ例を挙げれば、 Fe_2O_3 、 $-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 Fe_2O_3 、 $-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 Cr_2O_3 、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 Fe_2O_3 、 $-\text{ZnO}-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 Fe_2O_3 、 $-\text{CeO}_2$ 、 $-\text{MoO}_3$ 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 Fe_2O_3 、 $-\text{MgO}-\text{CeO}_2$ 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、系触媒がある。次に、本発明の好適な実施態様を説明する。

【0023】原料アルキルベンゼンはスチームと共に500～700℃、好ましくは530～600℃の範囲に加熱され、反応器入口からチューブに導入される。チューブ内に導入されたプロセス側流体は、脱水素触媒が存在するチューブ内でシェル側から供給された600～850℃、好ましくは650～780℃の加熱媒体から熱交換された熱により、所望の脱水素反応を行ないながら徐々に昇温され、反応生成物として550～800℃、好ましくは580～700℃の範囲で反応器出口から取り出される。

【0024】このチューブ内の脱水素反応の反応圧力は0.2～4 kg/cm² (abs)、好ましくは0.6～2.5 kg/cm² (abs) の範囲、LHSV (液体供給量/時間/触媒) は0.1～3 Hr⁻¹、好ましくは0.3～1 Hr⁻¹ の範囲で実施される。また、同伴させる水蒸気の量は、アルキルベンゼンに対し0.6～1.2重量倍用いられる。反応器内には、 K_2CO_3 含有量20wt%未満の脱水素触媒を20～40 vol%、 K_2CO_3 含有量20wt%以上の脱水素触媒を80～60 vol%の割合で、反応器入口部からカリウム含有量の低い順に配置される。

【0025】実施例の図3および図4からもあきらかのように、反応の進行に伴い、カリウム含有量の高い触媒の性能効果が現れる。工業的に製造する場合、安定に生産が継続できること、ならびに高い生産性を上げることは、共に重要な要素であり、安定に生産を継続するためには反応器の入口にカリウム含有量の低い触媒を充填し、高い生産性を維持する目的から、反応の進行に伴い高い性能を有する、カリウム含有量の高い触媒を充填する方

法を開示するものである。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

実施例 1

直径34mm、長さ100cmのステンレス製管に K_2CO_3 、含有量13wt%の Fe_2O_3 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、系触媒(クライテリオン社製「C-105」)を25 vol%、 K_2CO_3 、含有約30wt%の Fe_2O_3 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、系触媒(日産ガードラー社製「G-64M」)を75 vol%の割合で充填し、反応管を電気炉で加熱して平均温度約600℃でエチルベンゼンの脱水素反応を行なった。

【0027】反応管にはノズルを取り付け、各触媒層毎にサンプリングできるようにしている。反応圧力は1.6 kg/cm² (abs)、LHSVは0.6 Hr⁻¹、スチームとエチルベンゼンの重量比は0.8である。各触媒層でのエチルベンゼン転化率を図3に示す。

【0028】実施例 2

実施例1と同様な実験を行なった。ただし、スチームとエチルベンゼンの重量比は0.7で行なった。各触媒層でのエチルベンゼン転化率を図4に示す。

【0029】実施例 3

上流側に K_2CO_3 、13wt%含有触媒を25 vol%、下流側に K_2CO_3 、30wt%含有触媒を75 vol%の割合で、トータル触媒量10LをSUS304製3インチチューブ反応管に充填した。反応管出口圧力1.3 kg/cm² (abs)、スチーム/原料エチルベンゼンの供給重量比0.8、LHSV0.6 Hr⁻¹の条件下に約4000 Hr連続的にスチレンの製造反応を実施した。反応後の触媒は、各触媒層毎(約2L毎)に抜き出し、16メッシュ金網にて粉化物をふるい分け、その重量を各触媒層毎に測定した。この結果を表2に示した。

【0030】比較例 1

実施例1と同様な実験を行なった。ただし、触媒に K_2CO_3 、含有量13wt%の Fe_2O_3 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、系触媒(クライテリオン社製「C-105」)を単独で充填し反応を行なった。各触媒層でのエチルベンゼン転化率を図3に示す。

【0031】比較例 2

実施例2と同様な実験を行なった。ただし、触媒に K_2CO_3 、含有量13wt%の Fe_2O_3 、 $-\text{K}_2\text{CO}_3$ 、系触媒(クライテリオン社製「C-105」)を単独で充填し反応を行なった。各触媒層でのエチルベンゼン転化率を図4に示す。

【0032】比較例 3

実施例3と同様な実験を行なった。ただし、触媒として K_2CO_3 、13wt%含有触媒単独を充填(10L)した。反応後の触媒は、各触媒層毎(約2L毎)に抜き出し、16メッシュ金網にて粉化物をふるい分け、その重量を各触媒層毎に測定した。この結果を表2に示した。

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

各触媒ゾーン の割合 (vol%)	各触媒ゾーン粉化率 (wt%)		各触媒 ゾーン 平均 温度 (℃)
	組合わせ触媒 (vol%) K ₂ CO ₃ -13wt%-25 K ₂ CO ₃ -30wt%-75	単一触媒 (vol%) K ₂ CO ₃ -13wt%-100	
0 ~ 2 0	4	4	5 5 2
2 0 ~ 4 0	4	3	5 8 1
4 0 ~ 6 0	3	3	5 9 7
6 0 ~ 8 0	2	2	6 1 1
8 0 ~ 1 0 0	2	2	6 1 0
平均値	3	3	5 9 0

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】本発明は、等温系反応器を用いたアルケニルベンゼンの製造方法において、スチーム／原料アルキルベンゼン比を低下せしめた反応条件下で、工業的に安定に、かつ、高い生産性を維持する方法を開示するものであり、コスト競争力の観点から極めて有利な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】断熱系反応器および等温系反応器内の典型的な

触媒層温度分布を示すグラフ。

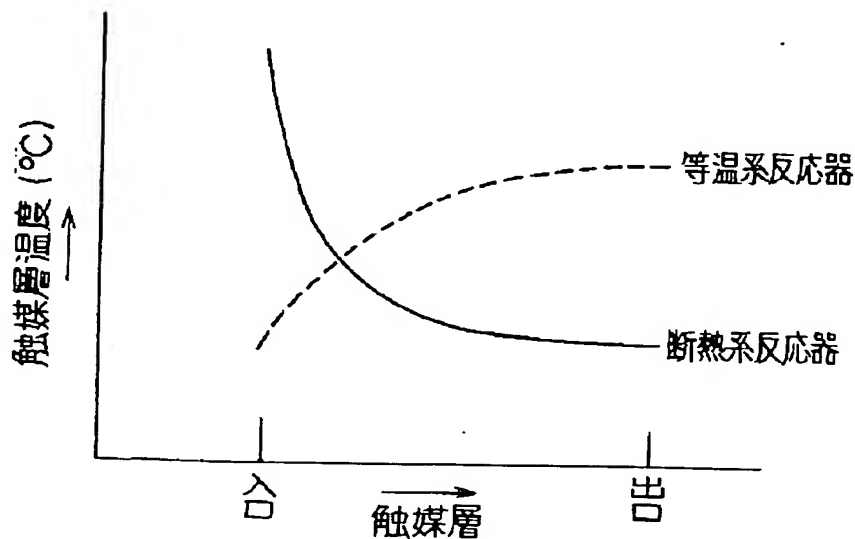
【図 2】フレッシュ触媒中のカリウム含有量と反応後の触媒粉化率の関係を示すグラフ。

【図 3】各触媒層におけるエチルベンゼン転化率を示すグラフであり、実線は実施例 1、点線は比較例 1 である。

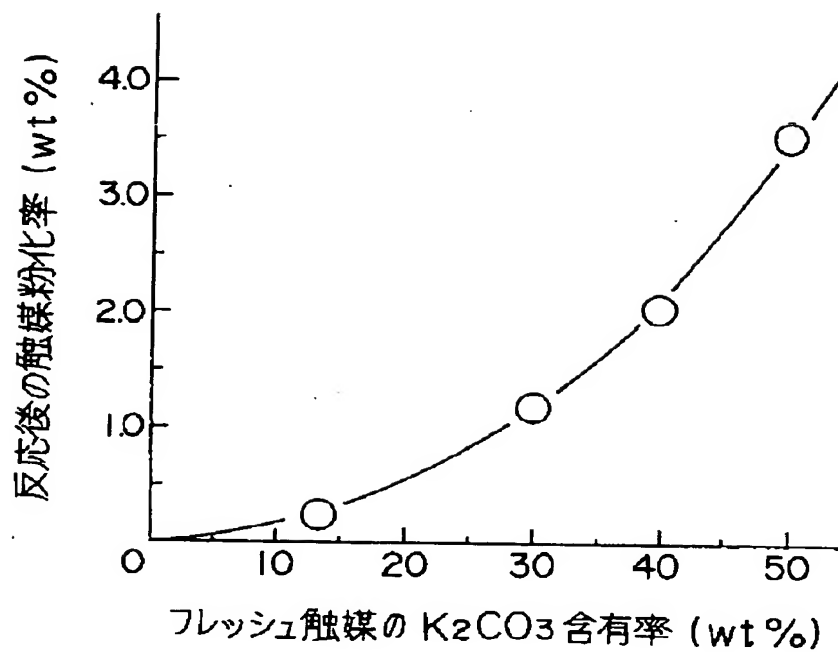
【図 4】各触媒層におけるエチルベンゼン転化率を示すグラフであり、実線は実施例 2、点線は比較例 2 である。

【図 1】

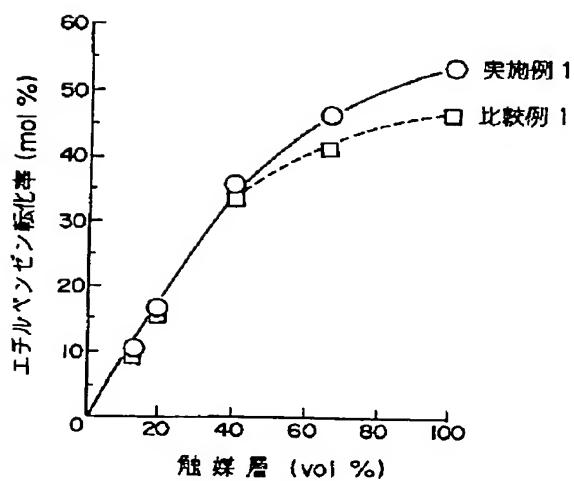
典型的な触媒層温度分布



【図 2】



【図 3】



【図 4】

